

講座

ギブズエネルギー

村上幸夫

(受取日: 2005年3月31日, 受理日: 2005年5月23日)

Gibbs Energy

Sachio Murakami

(Received March 31, 2005; Accepted May 23, 2005)

Gibbs energy is the most important thermodynamic quantity for the discussion of equilibria in chemistry. This paper is for persons who have not opened textbooks of thermodynamics after leaving the school. We shall see that the direction of spontaneous change is firstly obtained in terms of the Gibbs energy of substances, and secondly the maximum non-expansion work obtained from a process at constant temperature and pressure is given by the Gibbs energy change of the process. We shall make another description such as, the properties of Gibbs energy, phase diagram of a substance, colligative properties of solutions, and reaction Gibbs energy in chemical reaction. Finally, we shall deal with the determination procedure of Gibbs energy and discussions of the obtained results in binary solutions as an application to the real system.

1. 宇宙のエントロピーとギブズエネルギー -

熱力学第一法則によれば, 我々が住んでいる宇宙(自然界)のエネルギーは一定である。今, 宇宙を注目している系と外界(周囲)に分けて考えると, 系の持っているエネルギーが変化すれば(例えば, 増加), それに伴い外界のエネルギーも変化(減少)する。また, 熱力学第二法則によれば, 自然界で自発的に起こる変化の方向はエントロピーが必ず増大する方向である。そこで, 系の温度(T^{sys})が外界の温度(T^{ext})と熱平衡にある場合($T^{\text{sys}} = T^{\text{ext}} = T$), 外界から δq の熱量が系に移動すると, 外界のエントロピー変化(dS^{ext})は, 熱力学第二法則の表現式より,

$$dS^{\text{ext}} = -\delta q/T \quad (1)$$

と表される。したがって, 全エントロピー変化(dS^{tot})は次式で表現される。

$$dS^{\text{tot}} = dS^{\text{sys}} - \delta q/T \quad (2)$$

温度, 圧力一定の下で体積仕事以外の仕事のない系に加えられた熱量 δq は系のエンタルピー変化(dH^{sys})に等しいので, 式(2)は次式になる。

$$dG^{\text{sys}} - TdS^{\text{tot}} = -TdS^{\text{sys}} + dH^{\text{sys}} \quad (3)$$

ここで, $-TdS^{\text{tot}}$ を dG^{sys} に置き換えた。 G をギブズエネルギーと呼ぶ。自然界で自発的に起こる変化では, 常にエントロピーは増大する($dS^{\text{tot}} > 0$)ので, ギブズエネルギーの変化は負($dG^{\text{sys}} < 0$), 即ち, 減少の方向に進む。

また, 温度, 体積一定の下で体積仕事以外の仕事のない場合には, 系に加えられた熱量 δq は系の内部エネルギー変化(dU^{sys})に等しいので, 式(3)の代わりに次式のように表すことができる。

ギブズエネルギー

$$dA^{\text{sys}} = -TdS^{\text{tot}} = -TdS^{\text{sys}} + dU^{\text{sys}} \quad (4)$$

ここで、熱力学量 A はヘルムホルツエネルギーと呼ぶ。一方、可逆変化または、平衡状態では $dG^{\text{sys}} = 0$, $dA^{\text{sys}} = 0$ となる。以後上付き文字を省略する。しかし、ここで注意しなければならないことは、ギブズエネルギー - やヘルムホルツエネルギーが減少するのは (dG , $dA < 0$) 自然界で自発的に起こる変化が全エントロピー (宇宙のエントロピー) が増大する方向に進むからである。

今、系になされる仕事 (δW^{tot}) を系の体積変化に伴う仕事 δW^{v} ($= -PdV$) とその他の有用な仕事 (δW^{u}) (例えば、電池反応に伴うエネルギーを電気的エネルギーに変換して動力源とする) に分ける。

$$\delta W^{\text{tot}} = \delta W^{\text{v}} + \delta W^{\text{u}} \quad (5)$$

温度、圧力が一定の下で可逆的な変化の場合、ギブズエネルギー - は式(3)と熱力学第一および第二法則から次式のように表すことができる。

$$dG = dH - TdS = (dU + PdV) + \{-dU + (-PdV + \delta W^{\text{u}})\} = \delta W^{\text{u}} \quad (6)$$

式(6)は系が外部に対してなす最大の仕事はギブズエネルギー - の減少分に等しいことを示している。また、式(7)から分かるように化学変化から生じるエンタルピー変化 (ΔH) は全て利用できる仕事 (δW^{u}) に変換されず、利用できないエネルギー、束縛エネルギー ($T\Delta S$) が熱として放出される。

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = \delta W^{\text{u}} + T\Delta S \quad (7)$$

2. ギブズエネルギー - の性質

ギブズエネルギー - は熱力学的状態量であり、変化の過程に依存せず、最初の状態と最後の状態のみで決まる物理量であり、 T , P や系を構成する成分 (i) とその物質質量 (n_i) などの独立変数に依存する ($G(T, P, n_i)$)。ギブズエネルギー - の全微分をとると、次式のように表すことができる。

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j (j \neq i)} dn_i = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (8)$$

ここで μ_i は成分 i の化学ポテンシャルという。

2.1 ギブズエネルギー - の温度変化

今、系の圧力が一定で、一成分の場合 ($dP, dn_i = 0$)、式(8)は次式のようになる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (9)$$

この式より、一定の圧力の下で系のエントロピーの温度変化が知られているとき、温度変化に伴うギブズエネルギー - 変化を求めることができる。系のエントロピー (S) を求める方法は熱容量 (C_P) を温度の関数として求め、次式から求める。

$$S(T) = S(0) + C_P(\text{solid}) d \ln T + \Delta_{\text{fus}} H / T_{\text{fus}} + C_P(\text{liq}) d \ln T + \Delta_{\text{vap}} H / T_{\text{vap}} + C_P(\text{vapor}) d \ln T \quad (10)$$

ここで、右辺の第1項は絶対零度 ($T = 0 \text{ K}$) におけるエントロピー、第2項は固体領域のエントロピー、第3項は融点 (T_{fus}) における融解エントロピーで、 $\Delta_{\text{fus}} H$ は融解エンタルピー、第4項は液体領域のエントロピー、第5項は沸点 (T_{vap}) における蒸発エントロピーで、 $\Delta_{\text{vap}} H$ は蒸発エンタルピー、第6項は気体領域のエントロピーである。

式(9)とギブズエネルギー - の定義より、系のエンタルピーが求まる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} - (G/T) = -H/T$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -H/T^2 \quad (11)$$

式(11)はGibbs-Helmholtzの式と呼ばれ、ギブズエネルギー - の温度変化から系のエンタルピー変化 (ΔH) を求めることができる。

式(8)は純成分で多相の場合に拡張できる。温度、圧力が一定の下で、2相(I, II)からなる系のギブズエネルギー - の微小な変化 (dG) は次式で表すことができる。

$$dG = \mu(\text{I}) dn(\text{I}) + \mu(\text{II}) dn(\text{II}) \quad (12)$$

II相からI相に dn だけ移動し ($dn(\text{I}) = -dn(\text{II})$)、2相が平衡であれば $dG = 0$ ゆえ、 $\mu(\text{I}) = \mu(\text{II})$ となり、両状態が共存する。また、II相のギブズエネルギー - (化学ポテンシャル) がI相のギブズエネルギー - よりも小さいときは、 $dG < 0$ となり、状態はI相からII相に変化する ($dn(\text{II}) = -dn(\text{I})$, $\mu(\text{II}) - \mu(\text{I}) < 0$)。したがって、固体、液体、気体がそれぞれ安定に存在する温度、圧力の下では、それぞれの状態のギブズエネルギー - (化学ポテンシャル) が最低の値となり、温度の上昇と共に式(9)に従い、エントロピーは正であるので、減少する。(Fig.1)

2.2 ギブズエネルギー - の圧力変化

式(8)で温度が一定で、純粋成分の場合、式(13)となる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (13)$$

この式を状態図に適用すると、それぞれの状態でのギブズ

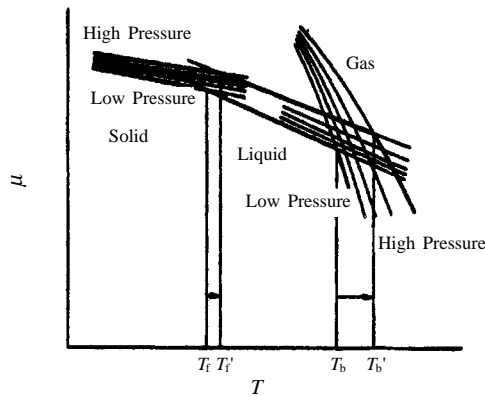


Fig.1 Schematic temperature and pressure dependence of chemical potential of the solid, liquid and gas phases.

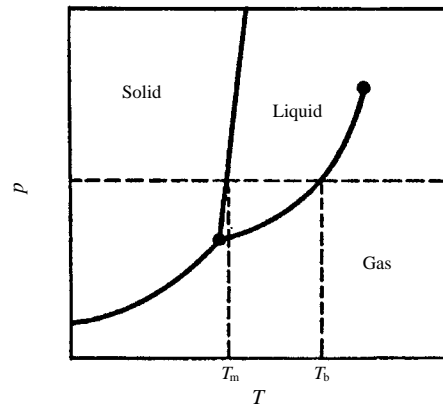


Fig.2 Phase diagram of a single substance.

エネルギーは圧力の増加に従い、体積は正であるので、増加する。また、固体や液体の場合に比べ、気体は圧縮性が大きいので、気体状態の $(\delta G/\delta P)_T$ の増加の度合いは大きい。

式(13)より、温度一定の下で、基準圧力 (P°) から他の任意の圧力 (P) に変化したとき、理想気体のギブズエネルギーおよび化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\begin{aligned} G &= G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V dP = G^\circ(T) + (nRT/P)dP \\ \mu &= \mu^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ) \end{aligned} \quad (14)$$

2.3 相平衡

ある温度 (T) および圧力 (P) の下で、2相 (I, II) が平衡であるとき、先に述べたように次式が成り立つ。

$$dG(T, P) = 0, \quad \mu(I)(T, P) = \mu(II)(T, P) \quad (15)$$

同様に、温度が微小変化 (dT) し、平衡蒸気圧も微小変化 (dP) した場合には次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mu(I)(T + dT, P + dP) &= \mu(II)(T + dT, P + dP) \\ \mu(I)(T, P) + d\mu(I)(dT, dP) &= \mu(II)(T, P) + d\mu(II)(dT, dP) \\ d\mu(I)(dT, dP) &= d\mu(II)(dT, dP) \end{aligned} \quad (16)$$

式(16)より純成分の化学ポテンシャルは1モル当たりのギブズエネルギーと定義されるので、次のようにClausius式を導くことができる。

$$\begin{aligned} V(I)dP - S(I)dT &= V(II)dP - S(II)dT \\ dP/dT &= \{S(II) - S(I)\} / \{V(II) - V(I)\} \end{aligned} \quad (17)$$

右辺のエントロピー差および体積差は(I)相から(II)相への転移に伴うモルエントロピー変化 ($\Delta_{tr}S$) およびモル体積変化 ($\Delta_{tr}V$) であり、また、転移に伴うモルエンタルピー変化 ($\Delta_{tr}H$) を用いて、次式のClausius-Clapeyron式となる。

$$(dP/dT)_{tr} = \Delta_{tr}H / T_{tr} \Delta_{tr}V \quad (18)$$

この式を気-液、固-液および固-気平衡に適用すると、Fig.2のような状態図を描くことができる。

3. 混合系のギブズエネルギー

物質が自然界に存在する場合、ほとんど全て混合物として存在すると言っても過言でない。したがって、混合物の性質を知ることは重要である。種々の物質を成分として含む混合系のギブズエネルギーは式(8)で表すことができる。

今、温度および圧力が一定 ($dT, dP = 0$) で、各成分の濃度 (例えば、モル分率) が一定の下では成分*i*の化学ポテンシャル (μ_i) を一定として各成分の物質質量 (n_i) が変化するとき、混合系の全ギブズエネルギーは式(19)で表すことができる。

$$\begin{aligned} dG &= \sum \mu_i dn_i \\ G &= \sum \mu_i n_i = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots = \sum \mu_i n_i \end{aligned} \quad (19)$$

式(19)から分かるように、化学ポテンシャル μ_i は成分*i*の部分モルギブズエネルギーと呼ばれ、混合系の全ギブズエネルギー中の成分*i*の寄与を表す重要な熱力学量である。また、式(19)を再度微分することにより、

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (20)$$

であることから、Gibbs-Duhemの式が導かれる。

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (21)$$

気体混合物において、成分*i*の分圧 P_i と純粋気体*i*の圧力が等しい平衡状態では、

$$\mu_i(\text{mix}) = \mu_i(\text{pure}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ) \quad (22)$$

が成り立つ。ここで、Daltonの法則 ($P_i = x_i P$) を適用する

ギブズエネルギー

と次式になる。

$$\mu_i(\text{mix}) = \mu_i(T) + RT \ln(P/P^\circ) + RT \ln x_i = \mu_i(\text{pure}) + RT \ln x_i \quad (23)$$

式(23)の右辺第二項は負($x_i < 1$)であり, $\mu_i(\text{mix}) < \mu_i(\text{pure})$ となる。したがって, 純粋気体から混合気体の方へ分子は移動する。

混合によるギブズエネルギー変化 ($\Delta_{\text{mix}}G$) に対しては, 次式が成り立つ。

$$G_i = \sum n_i \mu_i(\text{pure}), \quad G_f = \sum n_i \mu_i(\text{mix}) \\ \Delta_{\text{mix}}G = G_f - G_i = \sum n_i \{\mu_i(\text{mix}) - \mu_i(\text{pure})\} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (24)$$

もし, 理想混合で無い場合は濃度 x_i をフガシティ ($f = \gamma P$) に置き換え, 非理想混合気体に適用することができる。

混合によるエントロピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}S$) は式(9), (24)より次式になる。

$$\Delta_{\text{mix}}S = R \sum x_i \ln x_i \quad (25)$$

また, 理想溶液の場合, 混合によるエンタルピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}H$) は式(11)より, 零である。

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S \\ - \Delta_{\text{mix}}G = T\Delta_{\text{mix}}S \quad (26)$$

$x_i < 1$ ゆえ, $\Delta_{\text{mix}}G < 0$, $\Delta_{\text{mix}}S > 0$ となり, 理想混合の場合は混合状態の方が純粋状態より安定である。即ち混ざり合う。その推進力はエントロピー効果によることが分かる。

液体混合物 (溶液) についても同じような取り扱いが出来る。純粋液体とその蒸気が平衡である場合, 純粋液体 i の化学ポテンシャルを μ_i^* とすると, $\mu_i(\text{vapor}) = \mu_i^*(\text{liq})$ となり, 次式が成り立つ。

$$\mu_i^*(\text{liq}) = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i^*/P^\circ) \quad (27)$$

一方, 成分 i を含む溶液とその蒸気が平衡である場合, 次式が成り立つ。

$$\mu_i(\text{liq}) = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i/P^\circ) = \mu_i^*(\text{liq}) + RT \ln(P_i/P_i^*) \quad (28)$$

Raoult の法則 ($P_i = x_i P_i^*$) を適用すると, 式(28)は次式になる。

$$\mu_i(\text{liq}) = \mu_i^*(\text{liq}) + RT \ln x_i \quad (29)$$

Raoult の法則は理想希薄溶液の溶媒に適用される法則であるが, 式(29)は理想溶液に適用される。实在溶液は理想的挙動をしないので, 濃度 x_i の代わりに活量 ($a_i = x_i \gamma_i$) を用いる。

混合前後の全系のギブズエネルギー (G_i, G_f) は次式で表される。

$$G_i = \sum n_i \mu_i^*(\text{liq}), \quad G_f = \sum n_i (\mu_i^*(\text{liq}) + RT \ln a_i) \\ \Delta_{\text{mix}}G = RT(\sum x_i \ln a_i) \quad (30)$$

混合によるエントロピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}S$), エンタルピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}H$) および体積変化 ($\Delta_{\text{mix}}V$) は混合気体の場合と同じように表すことが出来る。しかし, 理想溶液では分子間相互作用があり, 溶液中で存在する異種分子間相互作用と純粋液体中に存在する同種分子間相互作用の平均が等しいためにエンタルピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}H$) が零となる。

实在溶液の場合, 異種分子間 ($i-j$), および同種分子間 ($i-i, j-j$) 相互作用が異なるので, $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$, また, 分子の配置の仕方も無秩序でなくなり, 理想混合の場合の $\Delta_{\text{mix}}S$ と異なる。

溶液が理想的挙動からのずれを表す熱力学量として過剰熱力学関数 (X^E) を定義すると, 過剰ギブズエネルギー (G^E) は次式のように表される。

$$G^E = \Delta_{\text{mix}}G - RT(\sum x_i \ln x_i) = \\ RT\{\sum x_i (\ln x_i + \ln \gamma_i - \ln x_i)\} = RT(\sum x_i \ln \gamma_i) \quad (31)$$

活量係数 ($\gamma_i = 1$) の正負により, $G^E > 0$ または < 0 になる。一般に二成分系では異種分子間の相互作用 (a_{ij}) が同種分子間のそれ (a_{ii}) より大きい場合には, 混合した方がエネルギー的に安定であるので, $H^E < 0$ となる。また, エントロピー的にも混合する方が安定であるので, $G^E < 0$ となり, 理想溶液の挙動から負のずれを示す。一方, 異種分子間相互作用 (a_{ij}) が同種分子間のそれ (a_{ii}) より小さい場合には, 混合によりエネルギー的に不安定で, $H^E > 0$ となる。しかし, エントロピー的には混合する方が安定であるので, 極端に $H^E \neq 0$ とならない限り, 均一な溶液を形成し, $G^E > 0$ となり, 理想溶液の挙動から正の方にずれる。エネルギー項がエントロピー項より極端に大きくなる場合には, 均一な溶液を形成することが出来ず液-液二相分離が生じる。

4. 溶液の束一的性質

溶質である液体が溶媒である固体相に存在しないと仮定する。溶液と溶媒のみが存在する固体相と平衡であるとき, 次式が成り立つ。

$$\mu_A(\text{liq})(T, P, x_A) = \mu_A(\text{s})(T, P) \quad (32)$$

もし, 理想溶液ならば溶媒 A の化学ポテンシャル ($\mu_A(T, P, x_A)$) は式(29)より次式のようになる。

$$\mu_A(\text{liq})(T, P, x_A) = \mu_A^*(\text{liq}) + RT \ln x_A = \mu_A(\text{s})(T, P) \quad (33)$$

これらの式を書き換えると次式となる。

$$\ln(1 - x_B) = \{(\mu_A(s)(T, P) - \mu_A^*(liq))/RT\} = \Delta_{fus}G/RT = \Delta_{fus}H/RT_{fus} - \Delta_{fus}S/R \quad (34)$$

上式で $x_B = 0$ のときの温度は純粋状態の凝固点 (T_{fus}^*) であり、ギブズエネルギー変化をエンタルピー変化およびエントロピー変化に置き換えると、次式になる。

$$\ln 1 = \Delta_{fus}G/RT_{fus}^* = \Delta_{fus}H/RT_{fus}^* - \Delta_{fus}S/R \quad (35)$$

式(34)と式(35)の差を取ると、次式となる。

$$\ln(1 - x_B) = (\Delta_{fus}H/R)(1/T - 1/T_{fus}^*) \quad (36)$$

近似的に $\ln(1 - x_B) = -x_B$, また $1/T_{fus}^* - 1/T = (T/T_{fus}^*)^2$ とすると、次式になる。

$$\Delta T = (RT_{fus}^*)^2 / \Delta_{fus}H x_B \quad (37)$$

式(37)は凝固点降下の式と呼ばれる。沸点上昇の式も、溶液を構成している溶質が非揮発性で溶液と平衡にある蒸気相に存在しないと仮定することにより、同様にして求めることができる。これらの式が適用できるのは理想希薄溶液に限られる。もし、非理想溶液の場合は濃度として x_B の代わりに活量 (a_i) を用いる必要があり、すこし複雑な式になる。

5. 化学平衡

任意の化学反応が自然に進行するかどうか、また、どれだけ進むか知ることは重要であり、系のギブズエネルギー変化が分かれば解決できる。通常、化学反応は温度および圧力一定の下で行う。従って、式(8)で $dT, dP = 0$ として次式を用いることができる。

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (38)$$

今、次の化学反応を考える。



反応の進行度を ξ とすると、反応の任意の段階で次式が成り立つ。

$$d\xi = -dn_A/a = -dn_B/b = dnc/c = dn_D/d \quad (40)$$

したがって、式(38)は次式に置き換えられる。

$$\Delta G = (G/\xi)_{T,P} = c\mu_C + d\mu_D - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (41)$$

この式は反応の進行度による系のギブズエネルギーの減少の度合いを示しており、この量が負であれば反応は自発的に右向きに進み、零のときギブズエネルギーが極小値となり、反応は平衡になる。また、正のとき、反応は右方向には進まず、逆反応が起こる (Fig.3 参照)。式(41)の右辺の量を反応のギブズエネルギー変化 (ΔG) と呼ぶ。

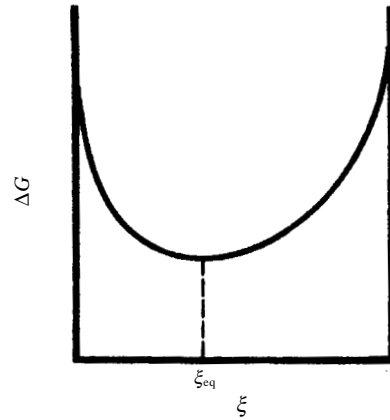


Fig.3 Relation of the Gibbs energy with extent of reaction, ξ in a system at constant temperature and pressure.

系を構成する各成分の化学ポテンシャルは定義により、次式で示される。

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i \quad (42)$$

この式の右辺の第一項は基準状態での化学ポテンシャルである。したがって、式(41)は次式になる。

$$\Delta G = c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ} - (a\mu_A^{\circ} + b\mu_B^{\circ}) + RT[c \ln P_C + d \ln P_D - (a \ln P_A + b \ln P_B)] = \Delta G^{\circ} + RT \ln (P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b) \quad (43)$$

平衡では $\Delta G = 0$ であり、式(43)は次式になる。

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln (P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b)_{eq} = -RT \ln K_P \quad (44)$$

右辺の K_P は圧力一定の下での系の平衡定数である。この式は系が理想混合気体の場合に成り立つ。もし、系が理想混合気体でなく、また、溶液系の場合は一般に分圧 P_i の代わりに活量 a_i が用いられ、平衡定数は平衡活量の下での平衡定数 (K_a) となる。平衡定数は式(44)から分かるように温度に依存する。

$$\ln K_P(T_i) - \ln K_P(T_j) = (\Delta H/R)(1/T_j - 1/T_i) \quad (45)$$

6. 実在系への応用例

今までの章では物質の状態の安定性について熱力学量であるギブズエネルギーを用いて要約した。この章では実在混合系を応用例に取り上げ、ギブズエネルギーの求め方とその結果の解釈について述べる。

実在混合系は理想溶液の挙動を示さないで、第2章で示したように過剰熱力学関数 (X^E) で表現される。溶液1

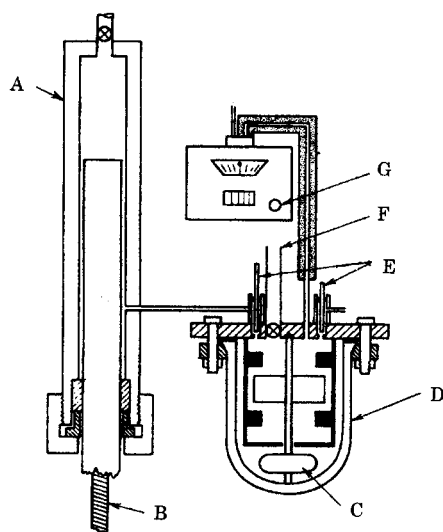


Fig.4 Apparatus for measuring total vapor pressure of binary mixtures: A, Piston syringe; B, Screw; C, Magnet coated by PTFE; D, Glass cell; E, Needle valve; F, To vacuum system; G, Quartz spiral pressure gage.

モル当たりの過剰ギブズエネルギー - は式(31)のように表される。

式(31)に示されるように、実在混合系の過剰ギブズエネルギー - を求めるためには溶液を構成する各成分の過剰化学ポテンシャル μ_i^E と活量係数 γ_i との関係を求めることになる。その方法として蒸気圧法、定温気液平衡法、凝固点降下法、Rayleigh 散乱法、ガスクロマトフィー法、可逆電池の起電力測定法などがある。一例として蒸気圧法の連続希釈型装置をFig.4に示す。詳細については文献を参照されたい。¹⁻³⁾ この方法では溶液の一定温度における全圧 P と溶液のモル分率 x_i の関係を求める。不揮発性溶液でない限り、 x_i を正確に求めるためには溶液と平衡にある蒸気相に存在する各成分のモル分率を補正しなければならない。その際、必要な成分蒸気存在する領域のモル体積 V^E は次式で求める。

$$V^E = (RT/P) + y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (46)$$

ここで R , T , P はそれぞれ気体定数、測定温度、溶液の全圧である。また、 y_i , B_{ij} は成分液体と平衡にある蒸気相の成分 i のモル分率と第2ビリアル係数である。

溶液の全圧と溶液のモル分率が決まると、次式を用いて各成分の活量係数 γ_i と関連付けられる。

$$P = \sum x_i \gamma_i P_i \quad (47)$$

$$\ln \gamma_i = \ln(y_i P / x_i P_i) + (1/RT) \{ (B_{ii} - V_i)(P - P_i) + P y_i^2 \delta_{ij} \} \quad (48)$$

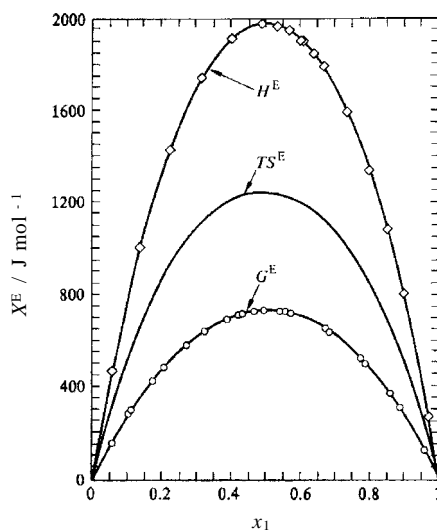


Fig.5 Excess thermodynamic properties H^E , G^E and TS^E for acetone + cyclohexanol mixtures at 298.15 K.

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (49)$$

式(47)から式(48)を使って測定された P と x_i から γ_i と y_i を計算して、式(31)から G^E を求めるのであるが、Barkerの計算法がよく使われる。⁴⁻⁶⁾ この計算法は γ_i に次式のGibbs-Duhem式を仮定して、測定された P - x_i 関係に一致するように逐次計算で式中の α と β を決定する。

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3 \quad (50)$$

$$\ln \gamma_2 = (\alpha + (3/2)\beta)x_1^2 - \beta x_1^3 \quad (51)$$

また、 G^E - x_i 関係にRedlich-Kister式を仮定して、実測の P と上述のようにして決定した P が一致するようにRedlich-Kister式の係数 A_p を決める。

$$G^E = x_1(1 - x_1) \sum A_p (1 - 2x_1)^{p-1} \quad (52)$$

Barkerの計算法は計算が退屈であるが、コンピュータを用いれば、簡単である。

実測例としてアセトン+シクロヘキサノール系の25での過剰関数をFig.5に示す。⁷⁾ 図中の H^E 曲線は熱量計を用いて混合エンタルピー $\Delta_{mix}H$ を直接測定した。また、過剰エントロピー S^E は次式の関係式から求めた。

$$G^E = H^E - TS^E \quad (53)$$

この系では $G^E > 0$ であり、混合により不安定になるが、エントロピー的寄与よりもエンタルピー的寄与が勝っていることが分かる。

同種分子間に水素結合を持つアルコール+無極性溶媒系

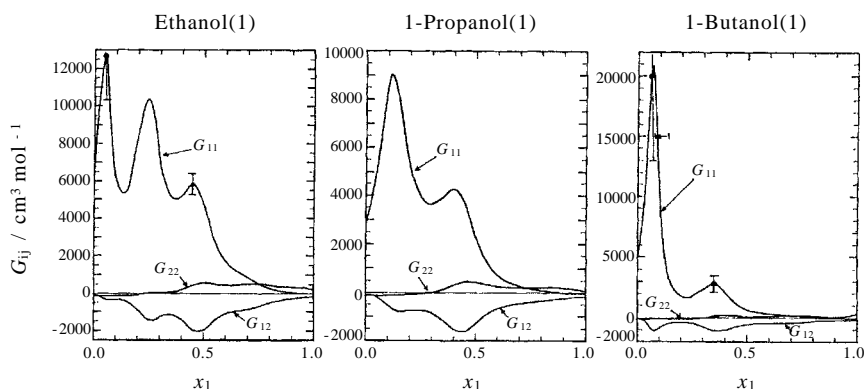


Fig.6 Kirkwood-Buff parameters G_{ij} for alkanol(1)+heptane(2) mixtures at 298.15 K.

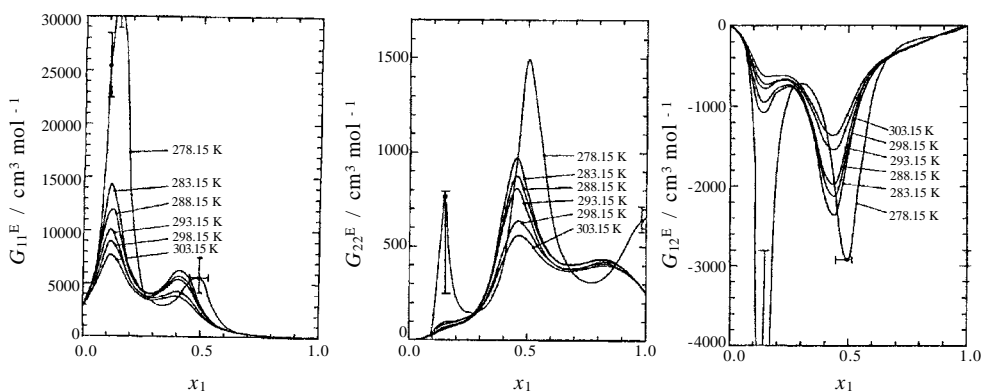


Fig.7 Temperature dependence of Kirkwood-Buff parameters G_{ij} for 1-propanol(1) + heptane(2) mixtures between 278.15 and 303.15 K.

の H^E - x_1 曲線がアルコールの低濃度側に極大を持つものに対して、この系は同種分子間と異種分子間に水素結合を持つ系で、 H^E の極大値が約 $x_1 = 0.5$ 付近にあり、対称性が良い。これはアルコール+無極性溶媒系に比べ、異種分子間相互作用が比較的大きな寄与をしているためと考えられる。アセトンにアルコールを加えると、アセトンによってアルコール中の水素結合が破壊され、吸熱効果を及ぼす。しかし、アセトン分子のCO基とアルコール分子のOH基が水素結合を形成し、発熱的效果を及ぼし、水素結合破壊による吸熱効果が幾分相殺されている。しかし、 $TS^E > 0$ であることより、異種分子間水素結合の生成によるエントロピー減少よりもアルコール分子間水素結合の破壊によるエントロピー増大の方が勝っていることを示している。

熱力学量は巨視的な物理量であり、溶液の微視的な状態を直接考察することは困難であるが、KirkwoodとBuffは液体の平均的構造を表す動径分布関数 $g(r)$ とギブズエネルギーの2次導関数に相当する熱力学的諸量を関連付ける理

論を導いた。⁸⁾ この理論では成分分子 ij 間のKirkwood-Buff積分 G_{ij} を次式のように定義する。

$$G_{ij} = \{g_{ij}(r) - 1\} 4\pi r^2 dr \quad (54)$$

ここで、 $g_{ij}(r)$ は成分分子 i の周りに存在する成分分子 j の動径 r 方向の分布関数で、 r で $g_{ij}(r) \rightarrow 1$ になる。また、 G_{ij} は成分分子 i の周りに平均組成以上に見出される成分分子 j の寄り集まりを体積で表す量である。

小川はこの G_{ij} と過剰熱力学関数の関係を使って、アルコール(1)+ヘプタン(2)系に適用して、溶液の濃度ゆらぎについて考察している。⁹⁾ Fig.6は、過剰Kirkwood-Buff積分 G_{ij}^E の計算結果を示す。アルコール希薄領域で G^E が複雑な濃度依存を示すことを考えると、 $x_1 = 0$ 付近で G_{11}^E の極大の存在は確実と思われる。しかし、 G_{22}^E にはこの領域にピークの存在が見当たらないので、アルコール分子が寄り集まる何らかの構造の存在を示唆している。また、 $x_1 = 0.4$ 付近にも極大の存在を示し、アルコールの鎖長が大きくなる

ギブズエネルギー

と極大が減少する。これはこの系の溶液構造の違いに対応していることを示唆している。一方、 G_{22}^E 、 G_{12}^E には大きな極大は見られないが、 $x_1 = 0.4$ 付近に小さなピークが見られることより、この付近で大きな濃度ゆらぎが存在すると考えられる。

Fig.7はプロパノール系における G_{ij} の温度依存性を示す。 G_{ij} は G^E の精度に大きく依存するが、 $x_1 = 0.1$ および0.4付近のピークは温度の上昇と共に小さくなる。これは温度の低下に伴い、分子運動のエネルギーが減少し、相対的にアルコール同士の水素結合が強められる結果、より多くのアルコール分子が寄り集まる構造をとるためと考えられる。また、 $x_1 = 0.4$ 付近の G_{22}^E 、 G_{12}^E のピークも温度と共に減少することより、濃度ゆらぎも小さくなると思われる。

ギブズエネルギーの2次導関数に相当する熱力学量は系の“ゆらぎ”に関する情報を与えるので、溶液の局所組成、濃度ゆらぎと密接に関係がある。局所組成と平均組成との差が大きくなり、ついには発散して二相分離を起こすと考えられる。実際に水+アルコール系の G_{ij}^E を計算した結果、 $0.5 < x_1 < 0.9$ の領域でアルコールの鎖長が大きくなると、 G_{ij}^E は大きくなる傾向がある。特にプロパノール系では G_{11}^E の値が大きく、この領域で水同士の寄り集まりが多くなることを示唆している。即ち、アルコールのアルキル基が高くなるにつれて、アルコール同士およびアルコールと水との水素結合が弱められる結果、水同士の水素結合が相対的に強められ、濃度ゆらぎが大きくなり、相分離を起こす状態に近いと考えられる。プロパノールより炭素鎖が一つ多いブタノール系になると、二相分離が起こることより、溶液構造の相違を示唆している。

文 献

- 1) R. E. Gibbs and H. C. van Ness, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **11**, 410 (1972).
- 2) R. S. Murray and M. L. Martin, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 839 (1975).
- 3) R. P. Tomlins and K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* **8**, 1185 (1976).
- 4) J. A. Barker, *Aust. J. Chem.* **6**, 207 (1953).
- 5) R. W. Hermsen and J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.* **18**, 485 (1963).
- 6) J. M. Prausnitz, C. A. Eckert, R. V. Orye, and J. P. O'Connell, *Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1967).
- 7) G. C. Benson, S. Murakami, and D. E. G. Jones, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 719 (1971).
- 8) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951).
- 9) 小川英生, 学位論文, 「アルコールを含む2成分溶液の熱力学的研究」(1986).

参考文献

- P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4th edition, Oxford University Press, Oxford (1990).
- I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Inc. Tokyo (1978).
- P. Kraus, *Liquids and Solutions*, Structure and Dynamics, Marcel Dekker, Inc, New York (1977).
- J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Inc, New Jersey (1969).
- G. W. Castellan, 目黒健次郎他監訳, 物理化学 (上), 東京化学同人 (1978).
- 都築卓司, なっとくする熱力学, 講談社 (1993).
- 柴田茂雄, 物理化学の基礎, 共立出版, 東京 (1999).

要 旨

講座の中の一項目として取り上げられたギブズエネルギーは物質が示す種々の状態の性質を表現する熱力学関数のうちで特に重要な物理量である。

大学卒業以来何年も熱力学関係の教科書を紐解くことの無かった人にギブズエネルギーと物質の状態の性質との関係をもう一度思い出して頂くことを目的に書かれている。

始めにギブズエネルギーが物質の状態の安定性に大きく関与していることを述べると共に、体積仕事以外の有用な仕事と関係について述べている。更にギブズエネルギーの性質、ギブズエネルギーと相平衡、溶液の束一的性質、化学平衡との関係および混合系のギブズエネルギーについて述べている。最後に応用例として、溶液のギブズエネルギーの測定方法と測定結果からの考察について書かれている。

村上幸夫 Sachio Murakami
東京電機大学フロンティア共同研究センター, Frontier R&D Center, Tokyo Denki Univ., TEL. 0492-96-2911, FAX. 0492-96-2960, e-mail: murakami@frontier.dendai.ac.jp
研究テーマ：基礎教育としての化学
趣味：瞑想(迷想?)に耽る